

Crosslinkable copolyethers and their use as polymeric electrolytes.

Patent Number: ■ EP0657485
Publication date: 1995-06-14
Inventor(s): HARVEY PAUL-ETIENNE (CA); SANCHEZ JEAN-YVES (FR); LESSARD GINETTE (CA); GAUTHIER MICHEL (CA)
Applicant(s): HYDRO QUEBEC (CA)
Requested Patent: ■ JP7296822
Application Number: EP19940402757 19941202
Priority Number (s): CA19932111049 19931209
IPC Classification: C08G65/14; C08G65/22; H01M6/18; H01M10/40; C08G65/12
EC Classification: C08G65/14, C08G65/22, H01M6/18B, H01M10/40B
Equivalents: ■ CA2111049
Cited Documents: EP0434011; NL8601042; WO9316988; EP0460876; JP49006804

Abstract

Copolymer of ethylene oxide and/or of propylene oxide and of at least one substituted oxirane carrying a crosslinkable functional group. The copolymer, consisting essentially of -CH₂-CH₂-O- units and/or of -CH₂-CH(CH₃)-O- units and of -CH₂-CHR<1>-O- units, is characterised in that R<1> denotes a radical CHR<3>=CR<2>-X-O-(CH₂)_n- in which R<2> is CH₃ or H, R<3> is H, F, PHI or PHI-CH=CH and X denotes an electron-withdrawing group, with 0 to vary from one unit to another. The copolymer is prepared by a copolymerisation process in the presence of a Vandenberg catalyst. The copolymer is useful for the production of a solid electrolyte which has good mechanical properties, good cation conductivity and good chemical compatibility with the electrodes of a generator functioning with alkali metals such as lithium and sodium.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平 7 - 2 9 6 8 2 2

(43)公開日 平成7年(1995)11月10日

(51)Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 6/18	E			
C 0 8 G 65/08	N Q D			
H 0 1 B 1/06	A			

審査請求 未請求 請求項の数 3 0 O L

(全 1 1 頁)

(21)出願番号	特願平6-306679	(71)出願人	591117930 ハイドローケベック カナダ エイチ2ゼット 1エイ4 ケベック ク モントリオール プールバール ルネ ーレベスク ウエスト 75
(22)出願日	平成6年(1994)12月9日	(72)発明者	ポールーエティエンヌ アルベ カナダ国 ジェイ3ワイ 8シー2 ケベック ク サンーユベール サンーユベール ミ ロ 764
(31)優先権主張番号	2111049	(74)代理人	弁理士 杉村 暁秀 (外5名)
(32)優先日	1993年12月9日		
(33)優先権主張国	カナダ (C A)		

最終頁に続く

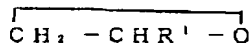
(54)【発明の名称】エチレンオキシドおよび／またはプロピレンオキシドと置換オキシランとの共重合体、その製造方法
およびその共重合体を用いたイオン導電性物質

(57)【要約】

【目的】 エチレンオキシドおよび／またはプロピレンオキシドと、架橋性反応機能を有する置換オキシランとの共重合体を提供する。

【構成】 エチレンオキシドおよび／またはプロピレンオキシドと、鎖が基本的に $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ 単位および／または $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}-$ 単位、ならびに $-\text{CH}_2-\text{CHR}^1-\text{O}-$ 単位からなる次式

【化 1】

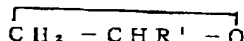


で示す置換したオキシランとの共重合体であって、式中、 R^1 が $\text{CHR}^3=\text{CR}^2-\text{X}-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-$ 基を示し、この式中、 R^2 が CH_3 、または H で、 R^3 が H 、 F 、 Φ または $\Phi-\text{CH}=\text{CH}$ であり、 X が電子吸引性基で、 n が $0 \leq n \leq 4$ であり、さらに置換基 R^1 を 1 つの単位から他の単位に変化させることができるエチレンオキシドおよび／またはプロピレンオキシドと置換オキシランとの共重合体。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 エチレンオキシドおよび／またはプロピレンオキシドと、鎖が基本的に $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ 単位および／または $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}-$ 単位、ならびに $-\text{CH}_2-\text{CHR}^1-\text{O}-$ 単位からなる次式

【化1】



で示す置換したオキシランとの共重合体であって、式中、 R^1 が $\text{CHR}^2=\text{CR}^3-\text{X}-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-$ 基を示し、この式中、 R^2 が CH_3 または H で、 R^3 が H 、 F 、 Φ または $\Phi-\text{CH}=\text{CH}$ 、 X が電子吸引性基で、 n が $0 \leq n \leq 4$ であり、さらに置換基 R^1 を1つの単位から他の単位に変化させることができることを特徴とするエチレンオキシドおよび／またはプロピレンオキシドと置換オキシランとの共重合体。

【請求項2】 数平均分子量が20,000以上、さらに特に100,000以上であることを特徴とする請求項1に記載の共重合体。

【請求項3】 X を CO 、 Φ および $\Phi-\text{CO}$ よりなる群から選択したことを特徴とする請求項1に記載の共重合体。

【請求項4】 遊離基 R^1 を $\Phi-(\text{CH}=\text{CH})_2-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2-$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2-$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\Phi-\text{O}-(\text{CH}_2)-$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\Phi-\text{CO}-\text{O}-(\text{CH}_2)-$ 、 $\Phi-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-\text{O}-(\text{CH}_2)-$ 、 $\text{F}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-\Phi-\text{O}-(\text{CH}_2)-$ および $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2-$ よりなる群から選択したことを特徴とする請求項3に記載の共重合体。

【請求項5】 $-\text{CH}_2-\text{CHR}^1-\text{O}-$ 単位の含量が0.05~10モル%であることを特徴とする請求項1に記載の共重合体。

【請求項6】 共重合体鎖が、 $-\text{CH}_2-\text{CHR}^4-\text{O}-$ 単位を追加して含み、式中 R^4 が炭素-炭素二重結合を含まない基であり、置換基 R^4 を1つの単位から他の単位に変化させることができることを特徴とする請求項1に記載の共重合体。

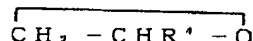
【請求項7】 基 R^4 をアルキル基、好ましくは1~16個の炭素原子を有するアルキル基よりなる群から；アルコキシ基よりなる群から、好ましくは $-(\text{CH}_2)_n-\text{O}-(\text{CH}_2)_m-\text{O})_p-\text{CH}_3$ 基で、式中 $0 \leq n \leq 4$ 、 $1 \leq m \leq 4$ および $0 \leq p \leq 20$ よりなる群から；アルキル-（ペフルオロアルキル スルホニル）エーテル基よりなる群から、好ましくはアルキル-（ペフルオロアルキル スルホニル）エーテルおよびアルキル-（ペフルオロアルキル スルホネート）エーテルよりなる群から；負電荷がカルボアニオンであるビス（トリフルオロメチルスルホニル）メチリド- $\text{C}-$

$(\text{SO}_2-\text{CF}_3)_2\text{M}$ 、式中 M は陽子または金属陽イオン、好ましくは一価の金属の陽イオン、またはアンモニウム陽イオン、グアニジウム陽イオンもしくはアミジニウム陽イオンのような有機陽イオンを示す、によりもたらされるイオン透過性官能基を結合した基よりなる群から；一般式 $-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CF}_2)_q-\text{CF}(\text{C}_r\text{F}_{2r+1})-\text{SO}_2\text{X}^1$ を有し、式中 $\text{X}^1=\text{F}$ 、 Cl 、 Br または OM で、式中 $0 \leq q \leq 4$ の基よりなる群から、基 $-\text{CH}_2-\text{C}-(\text{SO}_2-\text{CF}_3)_2\text{M}$ 、 $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-\Phi-\text{CO}-\text{C}-(\text{SO}_2-\text{CF}_3)_2\text{M}$ 、 $-(\text{CH}_2)_s-\text{CO}-\text{C}-(\text{SO}_2-\text{CF}_3)_2\text{M}$ 、 $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-\Phi-\text{SO}_2-\text{C}-(\text{SO}_2-\text{CF}_3)_2\text{M}$ および $-(\text{CH}_2)_s-\text{SO}_2-\text{C}-(\text{SO}_2-\text{CF}_3)_2\text{M}$ で、式中 $1 \leq s \leq 16$ 、 M は陽子または金属陽イオンを示し、好ましくは一価の金属の陽イオン、またはアンモニウム陽イオン、グアニジウム陽イオンもしくはアミジニウム陽イオンのような有機陽イオンを示す基よりなる群から選択したことを特徴とする請求項6に記載の共重合体。

20 【請求項8】 $-\text{CH}_2-\text{CHR}^4-\text{O}-$ 単位の割合が2~30モル%であることを特徴とする請求項6に記載の共重合体。

【請求項9】 エチレンオキシドおよび／またはプロピレンオキシドと、【化1】で示す構造を有する少なくとも1種のオキシラン、および次式

【化2】



で示す、式中 R^4 が基 $\text{CHR}^2=\text{CR}^3-\text{X}-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-$ を示し、この式中、 R^2 が CH_3 または H で、 R^3 が H 、 F 、 Φ または $\Phi-\text{CH}=\text{CH}$ で、さらに X が電子吸引性基で、 n が $0 \leq n \leq 4$ であり；さらに R^4 を架橋性官能基を含まない基から選択する場合がある少なくとも1種のオキシランとを共重合化することにより共重合体を製造するにあたり、共重合化を60℃未満の温度で開始剤および共開始剤を含むバンデンベルグ触媒の存在下に行うことを特徴とする共重合体の製造方法。

【請求項10】 置換基 R^4 をアルキル基よりなる群から、好ましくは1~16個の炭素原子を有するアルキル基よりなる群から、またはアルコキシ基よりなる群から、特に $-(\text{CH}_2)_n-\text{O}-(\text{CH}_2)_m-\text{O})_p-\text{CH}_3$ 基で、式中 $0 \leq n \leq 4$ 、 $1 \leq m \leq 4$ および $0 \leq p \leq 20$ よりなる群から、またはアルキル-（ペフルオロアルキル スルホニル）エーテル基よりなる群から、好ましくはアルキル-（ペフルオロアルキル スルホニル）エーテル、およびアルキル-（ペフルオロアルキル スルホネート）エーテル基よりなる群から、または負電荷がカルボアニオンであるビス（トリフルオロメチルスルホニル）メチリド- $\text{C}-(\text{SO}_2-\text{CF}_3)_2\text{M}$ 、式中 M は陽子または金属陽イオン、好まし

くは一価の金属の陽イオン、またはアンモニウム陽イオン、グアニジニウム陽イオンもしくはアミジニウム陽イオンのような有機陽イオン、によりもたらされるイオン透過性官能基を結合した基よりなる群から選択したことを特徴とする請求項 9 に記載の共重合体の製造方法。

【請求項 11】 開始剤がトリアルキルアルミニウム型の化合物またはジアルキル亜鉛またはジアリール亜鉛型化合物よりなる群から選択した有機金属化合物であることを特徴とする請求項 9 に記載の方法。

【請求項 12】 共開始剤が水であり、希釈剤としてジエチルエーテルの存在する場合があることを特徴とする請求項 9 に記載の方法。

【請求項 13】 反応混合物にキレート剤を含むことを特徴とする請求項 9 に記載の方法。

【請求項 14】 温度を 50°C~60°C に維持することを特徴とする請求項 9 に記載の方法。

【請求項 15】 【化 1】 で示すオキシランをグリシジル アクリレートおよびグリシジル メタクリレートよりなる群から選択することを特徴とする請求項 9 に記載の方法。

【請求項 16】 【化 2】 で示すオキシランをメチルグリシジルエーテルおよびメチルオキシランよりなる群から選択することを特徴とする請求項 9 に記載の方法。

【請求項 17】 単量体および用いる溶媒の水分および不純物含量が 100ppm 以下であり、さらに重合反応に用いる反応器が水分および不純物の痕跡量も含まないことを特徴とする請求項 9 に記載の方法。

【請求項 18】 鎖が基本的に $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ 単位および/または $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}-$ 単位、ならびに $-\text{CH}_2-\text{CHR}^1-\text{O}-$ 単位で、式中 R^1 は遊離基 $\text{CHR}^3=\text{CR}^2-\text{X}-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-$ を示し、この式中で R^2 は CH_3 、または H を示し、 R^3 は H 、 F 、 Φ または $\Phi-\text{CH}=\text{CH}$ を示し、さらに X は電子吸引性基を示し、 n は $0 \leq n \leq 4$ であり、置換基 R^1 は 1 つの単位から他の単位に変化させるとができ、さらに $-\text{CH}_2-\text{CHR}^4-\text{O}-$ 単位、式中 R^4 は炭素-炭素二重結合を含まない基であり、置換基 R^4 を 1 つの単位から他の単位に変化させることができるものを含む場合がある共重合体からなることを特徴とするイオン導電性高分子物質。

【請求項 19】 共重合体の数平均分子量が 20,000 以上、好ましくは 100,000 以上であることを特徴とする請求項 18 に記載のイオン導電性物質。

【請求項 20】 10 重量%未満の溶媒または可塑剤を含み、さらに $-\text{CH}_2-\text{CHR}^1-\text{O}-$ 単位含量が 0.05~1 モル%であることを特徴とする請求項 18 に記載のイオン導電性物質。

【請求項 21】 10~80 重量%未満の溶媒または可塑剤を含み、さらに $-\text{CH}_2-\text{CHR}^1-\text{O}-$ 単位含量が 5~10 モル%であることを特徴とする請求項 18 に記載の

イオン導電性物質。

【請求項 22】 共重合体中で容易に分離し得る少なくとも 1 種の塩を追加して含むことを特徴とする請求項 18 に記載のイオン導電性物質。

【請求項 23】 塩を式 $(1/aA)^+ Y^-$ 、式中 A^{a+} は金属陽イオン、アンモニウム、アミジニウムまたはグアニジニウム型の有機陽イオンを示し、 a は陽イオン A^{a+} の価数であり、 Y^- は非局在化電子電荷を有する陰イオンを示し、好ましくは Br^- 、 ClO_4^- 、 AsF_6^- 、 $\text{R}_f \text{SO}_3^-$ 、 $(\text{R}_f \text{SO}_2)_2 \text{N}^- (\text{R}_f \text{SO}_2)_3 \text{C}^-$ 、 $\text{C}_6\text{H}_{(6-x)}-(\text{CO}(\text{CF}_3 \text{SO}_2)_2 \text{C}^-)_x$ または $\text{C}_6\text{H}_{(6-x)}-(\text{SO}_2(\text{CF}_3 \text{SO}_2)_2 \text{C}^-)_x$ であり、式中 R_f はペルフルオロアルキルまたはペルフルオロアリール基を示し、 $1 \leq x \leq 4$ である、で示す塩よりなる群から選択したことを特徴とする請求項 22 に記載の物質。

【請求項 24】 共重合体が、化学開始剤が存在することがある、光化学または熱による方法により実施された架橋遊離基網状体からなることを特徴とする請求項 18 に記載のイオン導電性物質。

【請求項 25】 $-\text{CH}_2-\text{CHR}^1-\text{O}-$ 単位含量を 3~5 重量%にして、1 種の不飽和結合を含むイオン化合物の R^1 の反応性官能基にグラフトさせたことを特徴とする請求項 18 に記載のイオン導電性物質。

【請求項 26】 共重合体が $-\text{CH}_2-\text{CHR}^4-\text{O}-$ 単位を含み、基の R^4 はイオン性基を有しさらに一般式 $-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CF}_2)_q-\text{CF}(\text{C}_r \text{F}_{2r+1})-\text{SO}_2 \text{OM}$ 、式中 $0 \leq q \leq 4$ の基から；基 $-\text{CH}_2-\text{C}-(\text{SO}_2-\text{CF}_3)_2 \text{M}$ 、 $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-\Phi-\text{C}-\text{O}-\text{C}-(\text{SO}_2-\text{CF}_3)_2 \text{M}$ 、 $-(\text{CH}_2)_s-\text{C}-\text{O}-\text{C}-(\text{SO}_2-\text{CF}_3)_2 \text{M}$ 、 $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-\Phi-\text{SO}_2-\text{C}-(\text{SO}_2-\text{CF}_3)_2 \text{M}$ および $-(\text{CH}_2)_s-\text{SO}_2-\text{C}-(\text{SO}_2-\text{CF}_3)_2 \text{M}$ で、式中 $1 \leq s \leq 16$ 、 M は陽子または金属陽イオンを示し、好ましくは一価の金属の陽イオン、さらに特にアルカリ金属の陽イオン、またはアンモニウム陽イオン、グアニジニウム陽イオンもしくはアミジニウム陽イオンのような有機陽イオンを示す基よりなる群から選択し、 $-\text{CH}_2-\text{CHR}^4-\text{O}-$ 単位含量を好ましくは 2~30 モル%としたことを特徴とする請求項 18 に記載のイオン導電性物質。

【請求項 27】 電解質および/または少なくとも 1 種の電極がイオン導電性高分子物質からなり、この高分子物質が共重合体を含み、ただし、基本的に鎖が $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ 単位および/または $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}-$ 単位、ならびに $-\text{CH}_2-\text{CHR}^1-\text{O}-$ 単位で、式中 R^1 は $\text{CHR}^3=\text{CR}^2-\text{X}-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-$ 基を示し、この式中で R^2 は CH_3 、または H で、 R^3 は H 、 F 、 Φ または $\Phi-\text{CH}=\text{CH}$ であり、さらに X は電子吸引性基を示し、 n は $0 \leq n \leq 4$ であり、

基 R^1 は1つの単位から他の単位に変化させるとがで、さらに可能なら $-\text{CH}_2-\text{CHR}^1-\text{O}-$ 単位、ただし、式中遊離基 R^1 はイオン性基を有しさらに一般式 $-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CF}_2)_q-\text{CF}(\text{C}_r\text{F}_{2r+1})-\text{SO}_2\text{X}^1$ で、式中 $\text{X}^1=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ または OM で、 $0 \leq q \leq 4$ の基から、基 $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{SO}_2-\text{CF}_3)_2\text{M}$ 、 $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-\Phi-\text{CO}-\text{C}-(\text{SO}_2-\text{CF}_3)_2\text{M}$ 、および $-(\text{CH}_2)_s-\text{SO}_2-\text{C}(\text{SO}_2-\text{CF}_3)_2\text{M}$ で、式中 $1 \leq s \leq 16$ 、 M は陽子または金属陽イオンを示し、好ましくは一価の金属の陽イオン、さらに特に、アルカリ金属の陽イオン、またはアンモニウム陽イオン、グアニジニウム陽イオンもしくはアミジニウム陽イオンのような有機陽イオンである基から選択した、これらに単位からなる共重合体であることを特徴とする一次または二次電気化学電池。

【請求項28】 固形重合体電解質および/または少なくとも1種の電極が共重合体を含むイオン導電性物質からなり、固形重合体電解質により相互に分離される負極および正極を含む電気化学的発生機であって、鎖が基本的に $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ 単位および/または $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}-$ 単位、ならびに $-\text{CH}_2-\text{CHR}^1-\text{O}-$ 単位で、式中 R^1 は $\text{CHR}^3=\text{CR}^2-\text{X}-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-$ 基を示し、この式中で R^2 は CH_3 または H で、 R^3 は H, F, Φ または $\Phi-\text{CH}=\text{CH}$ であり、さらに X は電子吸引性基を示し、 n は $0 \leq n \leq 4$ であり、置換基 R^1 は1つの単位から他のものに変化させるとがで、さらに可能なら $-\text{CH}_2-\text{CHR}^1-\text{O}-$ 単位、ただし、式中遊離基 R^1 はイオン性基を有しさらに一般式 $-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CF}_2)_q-\text{CF}(\text{C}_r\text{F}_{2r+1})-\text{SO}_2\text{X}^1$ で、式中 $\text{X}^1=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ または OM 、 $0 \leq q \leq 4$ の基よりなる群から、基 $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{SO}_2-\text{CF}_3)_2\text{M}$ 、 $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-\Phi-\text{CO}-\text{C}-(\text{SO}_2-\text{CF}_3)_2\text{M}$ 、 $-(\text{CH}_2)_s-\text{CO}-\text{C}-(\text{SO}_2-\text{CF}_3)_2\text{M}$ 、 $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-\Phi-\text{SO}_2-\text{C}-(\text{SO}_2-\text{CF}_3)_2\text{M}$ 、および $-(\text{CH}_2)_s-\text{SO}_2-\text{C}-(\text{SO}_2-\text{CF}_3)_2\text{M}$ で、式中 $1 \leq s \leq 16$ 、 M は陽子または金属陽イオンを示し、好ましくは一価の金属の陽イオン、さらに特に、アルカリ金属の陽イオン、またはアンモニウム陽イオン、グアニジニウム陽イオンもしくはアミジニウム陽イオンのような有機陽イオンである基から選択した、これらの単位からなる共重合体であることを特徴とする電気化学的発生機。

【請求項29】 電解質が溶媒の添加により可塑化したイオン導電性物質であることを特徴とする請求項28に記載の発生機。

【請求項30】 エレクトロクロムシステム、光変調、膜ピックアップにおける選択膜または基準膜を調節するためのシステムを、共重合体を含むイオン導電性高分子物質により調製するにあたり、基本的に $-\text{CH}_2-\text{CH}$

$-\text{O}-$ 単位および/または $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}-$ 単位、 $-\text{CH}_2-\text{CHR}^1-\text{O}-$ 単位で、式中 R^1 は $\text{CHR}^3=\text{CR}^2-\text{X}-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-$ 基を示し、式中 R^2 は CH_3 または H であり、 R^3 は H, F, Φ または $\Phi-\text{CH}=\text{CH}$ であり、さらに X は電子吸引性基を示し、 $0 \leq n \leq 4$ であり、さらに可能なら $-\text{CH}_2-\text{CHR}^1-\text{O}-$ 単位、式中基 R^1 はイオン性基を有しさらに一般式 $-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CF}_2)_q-\text{CF}(\text{C}_r\text{F}_{2r+1})-\text{SO}_2\text{OM}$ で、式中 $0 \leq q \leq 4$ の基よりなる群から；基 $-\text{CH}_2-\text{C}-(\text{SO}_2-\text{CF}_3)_2\text{M}$ 、 $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-\Phi-\text{CO}-\text{C}-(\text{SO}_2-\text{CF}_3)_2\text{M}$ 、 $-(\text{CH}_2)_s-\text{CO}-\text{C}-(\text{SO}_2-\text{CF}_3)_2\text{M}$ 、 $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-\Phi-\text{SO}_2-\text{C}-(\text{SO}_2-\text{CF}_3)_2\text{M}$ および $-(\text{CH}_2)_s-\text{SO}_2-\text{C}-(\text{SO}_2-\text{CF}_3)_2\text{M}$ で、式中 $1 \leq s \leq 16$ 、 M は陽子または金属陽イオンを示し、好ましくは一価の金属陽イオン、さらに特に、アルカリ金属の陽イオン、またはアンモニウム陽イオン、グアニジニウム陽イオンもしくはアミジニウム陽イオンのような有機陽イオンである基から選択した単位からなる共重合体であることを特徴とする調製方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はエチレンオキシドおよび/またはプロピレンオキシドと少なくとも1つの、遊離基プロセスにより架橋性である官能基を有する、置換されたオキシランとの共重合体、それらの製造方法ならびに良好な機械的特性、良好な陽イオン導電性ならびにリチウムおよびナトリウムのようなアルカリ金属を用いて作動する発生機の電極と良好な化学的適合性を有する固形電解質を製造するのに、その共重合体を用いることに関する。

【0002】

【従来の技術】異種原子を有する溶媒和重合体に塩を溶解させることにより得る重合体電解質が知られている。溶媒がポリオキシエチレンまたはエチレンオキシドの共重合体であるかか電解質は、例えば、欧州特許出願公開第013199号明細書（＝米国特許出願公開第4303748号明細書）に開示されている。これらの重合体電解質は、特に、電気化学的発生機、光変調(modulating light)のシステム（欧州特許出願公開第253713号明細書＝米国特許出願公開第4844591号明細書）、例えば選択的なまたは基準膜用のピックアップ（仏国特許出願第83.09602号明細書）の分野では、種々の用途を有する。

【0003】重合体電解質を調製するのに用いる重合体の将来的改良を促進するために種々の研究が行われている。したがって、重合体に新しい機能が付与できる反応性官能基が導入された。これらの新しい機能により重合体の化学的挙動を改良しあるいは形成後の機械的特性を改善するために重合体を架橋することができる。例え

は、仏国特許出願公開第2563382号明細書には、電解質または電極を製造するのに共重合体を用いることが開示されており、前記共重合体はエチレンオキシド単位および、アルケニル基、例えば置換基 $-O-CH=CH_2$ または $-CH_2-O-CH_2-CH=CH_2$ を含む置換基を有するオキシラン単位を含み、置換したオキシラン単位のモル%は30%未満である。しかし、ビニルまたはアリール型不飽和は遊離基重合においてあまり反応性ではなく、架橋を与えるのに用いる不飽和の量はしばしば3~5モル%である。結果として、共重合体の架橋は緩徐で架橋後に、無視できない量の、反応しなかった二重結合がかなり残り、やがて電気化学的発生機内で変化することがある。

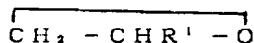
【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明はエチレンオキシドおよび/またはプロピレンオキシドと少なくとも1つの、遊離基プロセスに対し架橋性である官能基を有する、置換されたオキシランとの共重合体を提供することを目的とし、これによりポリ(オキシアルキレン)型の既知共重合体から得られた物質と比較して優れた機械的特性を示すイオン導電性物質を、ガラス転移温度 T_g を増加させる過剰な数の架橋点により、イオン導電性を減少させることなく、得ることができ、前記イオン導電性物質はさらに電解質として用いる際に発生機の電極と優れた化学的適合性を有する。

【0005】

【課題を解決するための手段】この目的のため、エチレンオキシドおよび/またはプロピレンオキシドと、架橋性反応機能を有する置換されたオキシランとの共重合体を提供することが本発明の目的である。また前記共重合体を製造するための方法を提供することも本発明の目的である。さらに、前記共重合体を含むイオン導電性物質を提供することも本発明の目的である。最後に、イオン導電性物質を種々の用途に提供することも本発明の目的である。

【0006】本発明の共重合体はエチレンオキシドおよび/またはプロピレンオキシドと、鎖が基本的に $-CH_2-CH_2-O-$ 単位および/または $-CH_2-CH(CH_3)-O-$ 単位、および $-CH_2-CHR^1-O-$ 単位からなる次式で示す置換したオキシランであり、
【化3】



式中、 R^1 は基 $CHR^3=CR^2-X-O-(CH_2)_n-$ を示し、この式中で R^2 は CH_3 または H を示し、 R^3 は H 、 F 、 Φ または $\Phi-CH=CH$ を示し、さらに X は Π 電子の局在化を促進することができ遊離基重合の速度を増加させる電子吸引性基を示し、 n は $0 \leq n \leq 4$ であり、置換基 R^1 は1つの単位から他の同様な高分子鎖に変化させることができることを特徴とする。 X は C

O 、 Φ 、 $\Phi-CO$ のような基の中から選択することができる。 $n=1$ の基 R^1 は特に好ましくこれらのうち引用することができるのは： $CH_2=CH-CO-O-CH_2-$ 、 $CH_2=C-(CH_3)-CO-O-CH_2-$ 、 $F-CH=CH-CO-\Phi-O-(CH_2)-$ 、 $CH_2=CH-\Phi-O-(CH_2)-$ 、 $CH_2=CH-\Phi-CO-O-(CH_2)-$ 、 $\Phi-CH=CH-CO-O-(CH_2)-$ または $\Phi-(CH=CH)_2-CO-O-CH_2-$ である。置換したオキシランはグリシジルメタクリレートまたはグリシダールアクリレートから選択する。

【0007】本発明の共重合体を重合体電解質の調製に用いる場合、 $-CH_2-CHR^1-O-$ 単位の含量は約10モル%未満が好ましい。実際には、基 R^1 の二重結合、特にアクリレートまたはメタクリレート型の基は、遊離基重合の条件下容易に架橋しさらに、架橋核の数を減少させる際、共重合体中のその含量を制限することが好ましい。重合体電解質がわずかにしかなくあるいは溶媒により全く膨潤しない場合、共重合体の $-CH_2-CHR^1-O-$ 単位の含量は0.05~1モル%が好ましい。共重合体を溶媒により膨潤した状態で用いる場合、溶媒含量は10重量%より高く、 $-CH_2-CHR^1-O-$ 単位の含量は10モル%までが適切である。エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、DMSO、アセトニトリル、ジメトキシエタンまたはそれらの混合物が適切な溶媒である。

【0008】本発明の共重合体には、その鎖内で、追加の $-CH_2-CHR^4-O-$ 単位が含まれ、式中 R^4 は炭素-炭素二重結合を含まない基であり、置換基 R^4 を同様の高分子鎖中で1つの単位から他の単位に変化させることができる。 $-CH_2-CHR^4-O-$ 単位は置換基 R^1 を有する単位と同様に共重合体の結晶化度を減少し、架橋核の数を制限する。これらは追加して種々の官能基、例えば、イオン透過性基を導入することができる。

【0009】基 R^4 はアルキル基、好ましくは1~16個の炭素原子を有するアルキル基、特に好ましくは1~8個の炭素原子を有するアルキル基中から選択することができる。

【0010】さらに基 R^4 はアルコキシ基、例えば、 $-(CH_2)_n-O-((CH_2)_m-O)_p-CH_3$ 基で、式中 $0 \leq n \leq 4$ 、 $1 \leq m \leq 4$ および $0 \leq p \leq 20$ であり；好ましくは $n=1$ 、 $m=2$ および $0 \leq p \leq 8$ から選択することができる。

【0011】また基 R^4 はアルキル(ペルフルオロアルキル スルホニル)エーテル基、さらに特にアルキル(ペルフルオロアルキル スルホニルのハライド)エーテルおよびアルキル(ペルフルオロアルキル スルホネート)エーテル中から選択することができる。実施例では、一般式 $-CH_2-O-(CF_2)_q-CF(C$

$r F_{2r+1}) - SO_2 X^1$ を有し、式中 $X^1 = F, Cl, Br$ または OM で、 M は陽子または金属陽イオン、好ましくは一価の金属の陽イオン、もしくは特にアルカリ金属の陽イオン、またはアンモニウム陽イオン、グアニジニウム陽イオンもしくはアミジニウム陽イオンのような有機陽イオンであり、式中 $0 \leq q \leq 4$ 、好ましくは $q = 0$ または 1 、また $0 \leq r \leq 4$ 、好ましくは $0 \leq r \leq 3$ である。好ましい基には、基 $-CH_2-O-CF_2-CF_2-SO_2 X^1$ 、 $-CH_2-O-CF_2-CF(CF_3)-SO_2 X^1$ および $-CH_2-O-CF_2-SO_2 X^1$ が含まれる。

【0012】また基 R^4 は陰電荷がビス(トリフルオロメチルスルホニル)メチリド $-C(SO_2-CF_3)_2$ 、 M カルボアニオンによりもたらされるイオン透過性官能基を有する基中から選択することができる。これらの基中には、 $-CH_2-C(SO_2-CF_3)_2 M$ 、 $-CH_2-O-CO-\Phi-CO-C-(SO_2-CF_3)_2 M$ 、 $-(CH_2)_s-CO-C-(SO_2-CF_3)_2 M$ 、 $-CH_2-O-CO-\Phi-SO_2-C-(SO_2-CF_3)_2 M$ および $-(CH_2)_s-SO_2-C-(SO_2-CF_3)_2 M$ が含まれ、式中 $1 \leq s \leq 16$ 、好ましくは $0 \leq s \leq 8$ であり、 M は陽子または金属陽イオンを示し、好ましくは一価の金属の陽イオン、さらに特にアルカリ金属の陽イオン、またはアンモニウム陽イオン、グアニジニウム陽イオンもしくはアミジニウム陽イオンのような有機陽イオンである。基 $-CH_2-C(SO_2-CF_3)_2 M$ 、 $-(CH_2)_s-CO-C-(SO_2-CF_3)_2 M$ 、および $-(CH_2)_s-SO_2-C-(SO_2-CF_3)_2 M$ が特に好ましい。これらの $-CH_2-CHR^4-O-$ 置換オキシラン単位の割合はこの重合体を乾燥状態で用いる場合、0.5~4モル%、さらに特に0.5~10モル%が好ましく、さらに重合体を適切な溶媒で膨潤させる場合には0.5~6モル%が好ましい。

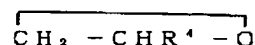
【0013】本発明の極めて高い、すなわち20,000より高い、好ましくは100,000より高い数平均分子量の共重合体は置換基 R^1 に存在する架橋性官能基により架橋することができる。これらの架橋性官能基は置換基 R^1 に電子吸引性基が存在するため極めて活性が高く、共重合体の架橋性官能基は極く少量で十分である。これらの特徴により機械的特性、さらに例えば、耐透過性がかなり増加するとともに、ガラス転移温度 T_g を増加させる過剰な数の架橋性官能基により、イオン導電性の減少を防止することができる。さらに、高平均分子量と少量(例えば、1モル%未満)でも容易に架橋する官能基を組み合わせることにより、発生機の電極と本発明の共重合体を含む電解質との適合性を改良することができる。実際には、本発明により電極中の、高分子鎖の末端官能基、合成の開始剤、アルカリ金属に対し鋭敏な架橋性官能基または電極中で拡散することができる低分子量の重合体の

ような、化学的反応基の濃度および移動性を制限することができる。

【0014】本発明の重合体の機械的特性を架橋により改良することができる。本発明の電気化学的発生機用共重合体の機械的、電気的および化学的特性から、数平均分子量 M_n は20,000より高いのが、さらに100,000より高いのが好ましい。これら共重合体の遊離基架橋は化学的開始剤が存在することがある光化学または熱による方法により、機械特性の増加を最大にし(高い機械的流れ抵抗および延伸速度)さらに極めて少量の架橋性官能基でもイオン導電性をほとんど損なわずに速やかに実施することができる。

【0015】本発明の共重合体はエチレンオキシドおよび/またはプロピレンオキシド、〔化3〕の構造を有する少なくとも1種のオキシランと、次式

〔化4〕



の構造を有する少なくとも1種のオキシランで、式中 R^1 および R^4 は上述の意味を有するオキシランを含むことがある物質を共重合し、前記方法は共重合をバンデンベルグ(Vandenberg)触媒の存在下に60°C以下の温度で実施することを特徴とする。

【0016】本発明の共重合体の調製に用いることができる〔化3〕で表されるオキシランには、グリシジルアクリレートおよびグリシジルメタクリレートが含まれる。グリシジルアクリレートおよびグリシジルメタクリレートは市販品である。

【0017】〔化3〕で表される他のオキシランは、置換基 R^1 にフェナート基、例えば $CH_2=CH-\Phi-O-(CH_2)_s-$ または $F-CH=CH-CO-\Phi-O-(CH_2)_s-$ を含み、次の反応:

$CH_2=CH-\Phi-O^- K^+ + GOT. \rightarrow CH_2=CH-\Phi-O-G+T.$ $O^- K^+$ または $F-CH=CH-CO-\Phi-O^- K^+ + GOT. \rightarrow F-CH=CH-CO-\Phi-O-G+T.$ $O^- K^+$ 式中 G はグリシジルを示し、 $T.$ は極めて良好な脱離基であるトシラート基を示す、に従ってグリシジルトシラートにフェナートを求核置換反応させることにより調製することができる。

【0018】〔化3〕で表される他のオキシランは、置換基 R^1 にカルボキシラート基、例えば $CH_2=CH-\Phi-CO-O-(CH_2)_s-$ または $\Phi-CH=CH-CO-O-(CH_2)_s-$ を含み、その調製は、次の反応式:

$CH_2=CH-\Phi-COCl + GOH \rightarrow CH_2=CH-\Phi-CO-O-G + HCl$

に従って対応するカルボン塩化物を用いて、グリシジルのアルコール官能基をエステル化することにより行うのが好ましい。

【0019】〔化2〕で表されるオキシランには、市販

品のメチルグリシジルエーテルおよびメチルオキシランが含まれる。

【0020】他のオキシランは、基 R^1 が $-CH_2-O-CF_2-CF_2-SO_2F$ の型であり、ジグリム中で異性化するテトラフルオロエタンスルホンに AgF を付加した生成物をエビプロムヒドリンと作用させて得ることができる。形成された $AgBr$ を除去し所望のオキシランを蒸留して得る。同様に、 R^1 が $-CH_2-O-CF_2-CF(CF_3)-SO_2F$ のオキシランを対応する環状スルホンから得る。

【0021】 R^1 が $-CH_2-C-(SO_2-CF_3)$ 、 M^+ であるオキシランはビリジン中で銀ビス(トリフルオロメチルスルホニル)メチリドにエビプロムヒドリンを作用させて得ることができる。形成されたビリジニウム塩を陽イオン M の塩で処理し、ビリジンを含まず置換基 R^1 を有する所望のオキシランを得ることができる。 M の塩は、例えば、リン酸塩またはカルボン酸塩でよい。この種類のオキシランはアルゴン下のグローブボックス中に保存すべき吸湿性生成物である。

【0022】バンデンベルグ重合は異種環化合物の環を開裂させることにより重合させる配位重合である。この重合は開始剤と共開始剤(co-initiator)を含む触媒の存在下に単量体を反応させることからなる。開始剤はトリアルキルアルミニウム、特にトリエチルアルミニウムまたはトリブチルアルミニウムの種類の化合物、ジアルキル亜鉛またはジアリール亜鉛、特にジエチル亜鉛またはジフェニル亜鉛の種類の化合物のような有機金属化合物から選択する。共開始剤は一般に水であり、さらに媒体には希釈剤としてジエチルエーテルを追加して含むことがある。開始剤と共開始剤とのモル比は約2が好ましい。例えば、アセチルアセトンのようなキレート剤を、反応媒体に追加して導入するのが有利である。温度は50℃～60℃に、例えば、約24時間、熱による方法で二重結合の遊離基反応を防止するために、維持するのが好ましい。

【0023】バンデンベルグ型の重合方法により重量平均分子量が20,000より大きい共重合体を得ることができる。

【0024】しかし、形成される鎖はすべてが同一の組成ではない。重合の最終段階で形成された鎖は、反応の最初の段階で形成される鎖に比べて、エチレンオキシドから誘導された $-CH_2-CHR^1-O-$ および $-CH_2-CHR^1-O-$ 単位よりも低分子量であり高割合のこれらの単位が含まれる。このことは一層高い架橋の程度が必要な一層短い鎖が、一層多量の架橋官能基 $-CH_2-CHR^1-O-$ を含むものである点で有利である。さらに、架橋官能基 $-CH_2-CHR^1-O-$ は極めて反応性で架橋により反応させるのが好ましいとともに若干の官能基を、例えば、電気化学的装置の反応性要素と、共重合体がイオン導電性物質の調製に用いられる場

合に、その後の段階で反応させることができる。

【0025】本発明の共重合体は特にイオン導電性物質を調製するのに有用である。

【0026】本発明のイオン導電性物質の調製のために、本発明の重合体の中でエチレンオキシドから誘導した単位および $-CH_2-CHR^1-O-$ 単位に加え、 $-CH_2-CHR^1-O-$ 単位を含むもの、例えば、約2～約30モル%の $-CH_2-CHR^1-O-$ 単位を含むものを用いることができる。 $-CH_2-CHR^1-O-$ 単位と同様に、これらの $-CH_2-CHR^1-O-$ 単位の存在により、エチレンオキシド単位に固有の共重合体の結晶化度を低下させ、したがって、物質の導電性を改良することができる。しかし、 $-CH_2-CHR^1-O-$ 単位の一部を $-CH_2-CHR^1-O-$ 単位で置換することにより架橋核を構成する炭素-炭素二重結合の数を制限することができる。この最適化は20,000より大きい数平均分子量を有する共重合体を架橋に用いるのが好ましいことから特に容易に行うことができる。

【0027】実施例によれば、本発明のイオン導電性物質には本質的に本発明の共重合体の溶液中で容易に分離することができるイオン性化合物が含まれる。架橋する前の共重合体、あるいは架橋した重合体に導入するイオン性化合物をイオン導電性固形重合体型物質として通常用いるイオン性化合物中から選択する。実施例には、イオン性化合物 $(1/aA)^+Y^-$ を記載し式中 A^{++} は陽子、金属陽イオン、アンモニウム、アミジニウムまたはグアニジニウム型の有機陽イオンを示し、 a は A^{++} 陽イオンの価数であり； Y^- は非局在化電子電荷(electronic charge)を有する陰イオン、例えば、 Br^- 、 ClO_4^- 、 AsF_6^- 、 $R_fSO_3^-$ 、 $(R_fSO_2)_2N^-$ 、 $(R_fSO_2)_3C^-$ 、 $C_6H_{(6-x)}-(CO(CF_3SO_2)_2C^-)_x$ または $C_6H_{(6-x)}-(SO_2(CF_3SO_2)_2C^-)_x$ を示し、式中 R_f はペルフルオロアルキルまたはペルフルオロアリル基を示し、 $1 \leq x \leq 4$ である。イオン性化合物はリチウム塩、さらに特に、 $(CF_3SO_2)_2N^-Li^+$ 、 $CF_3SO_3^-Li^+$ 、化合物 $C_6H_{(6-x)}-[CO(CF_3SO_2)_2C^-Li^+]_x$ で x が1～4であり、好ましくは $x=1$ または2のもの、化合物 $C_6H_{(6-x)}-[SO_2(CF_3SO_2)_2C^-Li^+]_x$ で x が1～4であり、 $x=1$ または2のものが好ましい。これらの塩相互のまたは他の塩との混合物を用いることができる。塩の混合物の例には、次のものが含まれる：種々の割合の、 $(CF_3SO_2)_2N^-Li^+$ および $CF_3SO_3^-Li^+$ または $(CF_3SO_2)_2N^-Li^+$ および $C_6H_4-[CO(CF_3SO_2)_2C^-Li^+]_2$ 、ただし $(CF_3SO_2)_2N^-Li^+$ の20～40重量%を含むのが好ましい。フィルムの場合がある共重合体を、選択したイオン性化合物の溶媒溶液に浸漬することにより、イオン性化合物を共重合体に組み込むことができ

る。；その後溶媒を除去し組み込んだイオン性化合物の量をイオン性化合物の結合後の重合体の重量の増加により決定する。変更例として、共重合体とイオン性化合物を含む溶液からフィルムを製造することによりイオン性化合物を重合体に組み込むことができる。

【0028】他の例では、本発明のイオン導電性物質は本質的に本発明の共重合体からなり、不飽和を含むイオン性化合物を $-\text{CH}_2-\text{CHR}^1-\text{O}-$ 単位で共架橋(cross-linking)することにより基 R^1 にグラフトさせることができる。この場合、約2～約10モル%の $-\text{CH}_2-\text{CHR}^1-\text{O}-$ を含む本発明の共重合体を用いるのが好ましい。基 R^1 上にグラフトさせることができる適切なイオン性化合物には、国際公開第W093/16988号明細書に記載されているイオン性基を有する過ハロゲン化スルホンの誘導体、例えば、種類 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-(\text{CF}_2)_2-\text{SO}_3\text{M}'$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CF}(\text{C}_r\text{F}_{2r+1})-\text{CF}_2\text{SO}_3\text{M}'$ および $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CF}(\text{C}_r\text{F}_{2r+1})-\text{CF}_2\text{SO}_3\text{M}'$ が含まれる。式中 y は $0 \leq y \leq 4$ 、好ましくは $1 \leq y \leq 3$ 、 M' は陽子、金属陽イオン、さらに特に一価金属の陽イオンまたは有機陽イオンを示す。金属陽イオンには、アルカリ金属のものが特に好ましい。有機陽イオンには、アンモニウム陽イオン、グアニジニウム陽イオンおよびアミジニウム陽イオンが含まれ、前記有機陽イオンはできれば四級化したものが好ましい。特に、 $[\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3-\text{CO}-\text{C}(\text{SO}_2-\text{CF}_3)_2)]^-\text{Li}^+$ 、 $[\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(\text{SO}_2-\text{CF}_3)_2]\text{Li}^+$ 、 $[\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{C}(\text{SO}_2-\text{CF}_3)_2]^-\text{Li}^+$ 、 $[\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{C}(\text{SO}_2-\text{CF}_3)_2]^-\text{Li}^+$ 、 $[\text{CH}_2=\text{CH}-\text{SO}_2-\text{C}(\text{SO}_2-\text{CF}_3)_2]^-\text{Li}^+$ 、 $[\text{CH}_2=\text{CH}-\Phi-\text{SO}_2-\text{C}(\text{SO}_2-\text{CF}_3)_2]^-\text{Li}^+$ 、 $[\text{CH}_2=\text{CH}-\Phi-\text{CO}-\text{C}(\text{SO}_2-\text{CF}_3)_2]^-\text{Li}^+$ のようなビス(トリフルオロメチルスルホニル)メチリドの塩が挙げられる。

【0029】さらに他の例では、イオン導電性物質は本質的に $-\text{CH}_2-\text{CHR}^1-\text{O}-$ 単位を含む共重合体からなり、基 R^1 にはビス(トリフルオロメチルスルホニル)メチリド $-\text{C}(\text{SO}_2-\text{CF}_3)_2$ Mまたは種類 $-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CF}_2)_q-\text{CF}(\text{C}_r\text{F}_{2r+1})-\text{SO}_2\text{X}^1$ のペルフルオロスルホニル基が含まれ、式中 X^1 はOHまたはOMを示し、Mは一価金属またはアンモニウム、アミジニウムもしくはグアニジニウム型の有機基を示す。次に $-\text{CH}_2-\text{CHR}^1-\text{O}-$ 単位は2つの機能を満足する。一方では、これらの基は高分子溶媒和鎖の規則性を、さらに結果として結晶化度を減少させ；他方では、共重合体に陽イオン性単軸イオン導電特性を付与する。 X^1 がハロゲン原子を示す $-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CF}_2)_q-\text{CF}(\text{C}_r\text{F}_{2r+1})-\text{SO}_2\text{X}^1$ 基において、同様の結果を得ることができ；この場合においては

得られた共重合体を種類 MOH 、 M_2CO_3 、 M_3PO_4 またはMのトリアルキルシリレートであり、ただしMはペルフルオロスルホネート陰イオンと関連させようとする陽イオンである塩基で処理するだけで十分である。

【0030】イオン導電性物質を調製するために、もちろん所望の場合、本発明の共重合体にイオン種を導入する上述の異なる手段を、組み合わせることができる。

【0031】一般的に置換基 R^1 、および特にグリシジルアクリレートまたはメタクリレート置換基の遊離基架橋反応中の高い反応性により、イオン導電性物質を調製するのに用いる本発明の共重合体は、溶媒または可塑剤を用いず、あるいは10重量%未満の溶媒または可塑剤含量でイオン導電性物質を用いる場合架橋の点を制限するために、約1モル%未満、好ましくは0.05～1モル%の $-\text{CH}_2-\text{CHR}^1-\text{O}-$ 単位を含むのが好ましい。架橋点の数が高くなりすぎると架橋により得られた重合体が固くなりすぎ、結果として架橋した共重合体の導電性が減少する。しかし、イオン導電性物質が例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、DMSO、アセトニトリル、ジメトキシエタンまたはそれらの混合物のような溶媒により膨潤する膜の形態で用いられ、例えば電解質を構成する場合、5～10モル%の $-\text{CH}_2-\text{CHR}^1-\text{O}-$ 単位を共重合体に結合させることができる。さらに、 $-\text{CH}_2-\text{CHR}^1-\text{O}-$ 単位を、不飽和を含むイオン性塩と架橋させる場合、これらの単位のモル比を3～5%にするのが好ましい。

【0032】イオン導電性物質をフィルムの形態で用いる場合、用いる共重合体は架橋する前にフィルムに転換させ電気化学システムに導入するために若干の機械的性質を有するのが望ましい。この場合、好ましくは20,000より大きな、さらに好ましくは100,000より大きな数平均分子量 Mn を有する本発明の共重合体を用いるのが望ましい。

【0033】もちろん、本発明のイオン導電性物質は先に記載した可塑剤、安定化剤、等のような、イオン導電性物質で通常用いられる添加剤を、得ようとする最終的特性によって、追加して含ませることができる。

【0034】本発明のイオン導電性物質は、共重合体およびイオン性化合物またはイオン性置換基を有する共重合体からなり、固形重合体電解質または電極の材料として用いることができる。結果として、本発明の目的には電気化学的電池を提供することが含まれ、電極および/または少なくとも1つの複合形態の電極を分離させる電解質が本発明のイオン導電性物質を含む。特定の例では、電極を分離する電解質が本発明のイオン導電性物質を含む膜であり、適切な溶媒、例えば、エチレンカーボネート/プロピレンカーボネートの約1/1の重量比混合物を添加することにより可塑化する。

【0035】本発明の共重合体およびイオン導電性物質

は再充電可能なあるいは再充電不可能なアルカリ金属を用いた電気化学的発生機用として有用である。かかる発生機は負電極および正電極を含みこれらが固形重合体電解質により分離され、固形重合体電解質は本発明の共重合体を含む。かかる発生機では、電極が複合形態である場合、さらに導電性結合剤として作用する本発明のイオン導電性物質を含むことがある。この特定分野の用途では、本発明の共重合体は電気化学反応に干渉することがある数種のものが含まれるという事実から特に興味がある。実際には、得られた高い平均分子量が反応性末端の数著しく減少させさらに共重合体が有する平均分子量が、共重合体およびそれら共重合体を含むイオン導電性物質に良好な特有の機械的性質を付与し、その中に存在する架橋性官能基の重要な反応性を考慮すると少量の架橋性官能基を架橋することによりこの機械的性質が改善される。

【0036】共重合体およびイオン導電性物質はさらに、他の電気化学システム、例えば、エレクトロクロムシステム、光変調システム、膜ピックアップにおける選択膜またはの基準膜調製システムで有用である。

【0037】次に、本発明の例示を挙げるが、この範囲に限定されるものではない。

【0038】実施例では、配位重合をパールインスツルメントカンパニーにより販売されている、0.3~8リッターの容量を有する混合装置およびボトムから混合物を移すことができるボトム弁を備える、市販のステンレス鋼 Parr (レジストレーションナンバー) 反応器中で実施した。移し替え操作はすべて、酸素を含まないアルゴンまたはよく乾燥させた窒素を用いた不活性ガス雰囲気下に実施した。内部をガラスで被覆した反応器を用いることもできる。

【0039】それぞれの実施例では、用いる反応器を次のように予め乾燥した。200mlの乾燥トルエンを減圧下に導入し、その後反応器を150°Cで30分間加熱し、さらにトルエンを熱いうちにボトム弁から除去した。その後吸入排出を減圧下に約10分間行い、次にヘプタン中に 5×10^{-3} モル/リッターの有機金属開始剤を含む20mlの溶液を吸引により導入した。次いで反応器を120°Cで20分間加熱し、その後熱いうちに空にして10分間25Paの減圧下に維持した。

【0040】エチレンオキシドを蒸留し、さらに他の単量体ならびに溶媒を用いる前に分子篩上で乾燥してその水分値を100ppm未満にし、前記含量をカールフィッシャーの方法により確認した。

【0041】これらの予備精製方法は大きな平均分子量の、好ましくは20,000~100,000 およびそれ以上の共重合体を得るのに極めて重要であることがわかった。

【0042】

【実施例】

実施例 1

1.775gのトルエン、101.6gのメチルグリシジルエーテル、23.6gのグリシジルメタクリレート、および292.3gのエチレンオキシドを反応器に添加した。単量体の導入前に、-5°C~-2°Cの温度で、6.2mlのアセチルアセトンを125mlのトリイソブチルアルミニウム、100mlのエチルエーテルおよび1.1gの水に緩徐に添加することにより、重合開始剤をインシトゥで形成した。重合は24時間継続した。

【0043】RMNによる陽子の分析は、CD、CN中で共重合体の溶液について行い、これにより共重合体のエチレンオキシド(OE)単位およびメチルグリシジルエーテル(MGE)単位の含量を決定することができた。このようにして決定した共重合体の組成は、モル%で：93%エチレンオキシド、6.5%メチルグリシジルエーテルおよび0.5%グリシジルメタクリレートである。

【0044】得られた共重合体には、2重量%のベンゾイルペルオキシドを添加し、その後アセトニトリルに溶解した。得られた粘性溶液を脱気し分注して60 μ mの厚さの膜を形成させた。その後アセトニトリルを減圧下に蒸発させ共重合体の膜を70°Cに30分間加熱して架橋させた。次に、膨潤した膜をソックスレー(Soxhlet)を用いて洗浄し、さらに非架橋鎖に対応する、約8%の質量欠損を確かめた。低温で洗浄して十分に非架橋鎖を除去した。共重合体について決定された可溶性物の量は基R¹の代わりにアリル基性二重結合を含む類似共重合体で通常観察されるものの量より明らかに少ない。

【0045】非架橋共重合体の示差熱測定DSCによる分析をネッチ(Netzsch)により販売されているステーションSTA 409において行った。結果は最初の洗浄後2つの37°Cおよび49°Cに吸熱溶融ピーク、-63°Cのガラス転移温度T_g、およびほぼ30%の結晶化度の割合が認められた。これらの結果は共重合体の組成が完全には統計的でなく3,000~4,000 g/モル程度の長い配列のポリオキシエチレンを含むことを示した。試料を融解し硬化させた後の、第2走査は41°Cの溶融ピークを示したにすぎない。架橋後の、非洗浄膜は広い溶融ピークを有し、ほぼ20%の結晶化度の比および-59°CのT_gを有した。

【0046】200 μ mの厚さを有する試験片について行った延伸試験は930%の破断までの伸びを示す。比較すると、位置 α 、 ω にグリシジルメタクリレート単位官能基を有する2,000の質量を有するポリ(オキシエチレン)の遊離基重合により得られた網状構造は370%を超えない破断までの伸びを有する。

【0047】重合体電解質を上述のようにして得た洗浄膜に塩(CF₃SO₂)₂N⁻Li⁺を結合させることにより調製した。塩は膜をアセトニトリル中の塩濃縮溶液で膨潤させ、溶媒を蒸発させることにより膜に結合させた。膜に結合した塩の量は膜の重量差により決定した。塩濃度は比O/Li、すなわち塩濃度に対する溶媒和単位の濃度の比により与えられる。測定は、4種の組成

物について、25～80℃で行った。結果を次の表1に示す。

*【0048】

*【表1】

番号	O/Li	Tg °C	結晶相	導電率 S/cm
1	6	-38	なし	10 ⁻⁸ 50℃
2	11	-42	なし	10 ⁻⁴ 80℃
3	13	-44	なし	10 ⁻⁵ 28℃
4	25	-54	なし	10 ⁻⁴ 60℃

室温で最高の導電性を示す試料は試料番号3である。試料番号2および4は一層高い温度で最高の導電性を示す。

【0049】実施例2

エチレンオキシド、メチルグリシジルエーテルおよびグリシジルメタクリレートの共重合体を調製した。

【0050】8gのエチレンオキシド、2gのメチルグリシジルエーテルおよび0.4gのグリシジルメタクリレートをそれぞれ84.5%、13%および2.5%のモルの割合で、300mlの反応器に添加した。

【0051】20mlのトルエン、2.6mlのトリブチルアルミニウム、2mlのエーテルおよび0.13mlのペンタンジオンを含む開始剤混合物を室温のグローブボックスで調製し、その後反応器に添加した。次いで、反応を48時間継続した以外は実施例1の方法を繰り返した。

【0052】得られた共重合体は93モル%のエチレンオキシド、6.4モル%のメチルグリシジルエーテルおよび0.6モル%のグリシジルメタクリレートを含んでいた。

【0053】DSC分析の結果は51℃で溶融するX=0.32の結晶化度比を有する相の存在を示した。非晶質相はほぼ-60℃のTgを有する。

【0054】共重合体は種々の量の塩〔CH₂=C(CH₃)-CO-C(SO₂-CF₃)₂〕⁻Li⁺および、ベンゾイルペルオキシドの存在下に、架橋した。比O/Li=14では、35℃で10⁻⁵S/cmおよび65℃で10⁻⁴S/cmの一層高い導電率が認められた。

【0055】実施例3

80mlのトルエン、1モル/リッターのトリエチルアルミニウムを含む1.04mlの溶液、0.8mlのエーテルおよび0.052mlのペンタンジオンを含む開始剤混合物をグローブボックスで調製し、その後0.3リッターの反応器に添加し50℃に加熱した。次いで、9.2gのエチレンオキシド、置換基R⁴=-CF₂-CF₂-SO₂Fを有する1.9gのオキシランおよび0.4gのグリシジルメタクリレートをそれぞれ94.8%、3.94%および1.26%のモル比の割合で、篩により反応器に添加した。次に反応混合物を60℃に加熱しその温度に72時間維持した。得られた共重合体は3種の前記単量体をそれぞれ次のモル割合：95.9%、2.9%および1.2%で含んでいた。

【0056】得られた共重合体を次にアセトニトリルの溶液に配置し、リチウム(CH₃)₃-Si-O⁻Li⁺

のトリメチルシラノレートの化学量論的量、すなわち0.61gで処理した。この塩は次の反応：

(CH₃)₃-Si-O⁻Li⁺+ -CF₂-CF₂-SO₂F→ -CF₂-CF₂-SO₂⁻Li⁺+ (CH₃)₃-Si-Fにより置換基R⁴のフッ化物官能基と量的に反応する。

【0057】フルオロトリメチルシランを17℃で沸騰させ簡単に除去する。

【0058】2段階方法により反応をトルエン中に行いリチウムの塩を不溶物として得た。このようにして得た共重合体は高分子鎖と結合する塩官能基(salt function)を有する。

【0059】大きな表面膜を実施例1と同一の方法で調製し、切断して多数の試料を作成した。

【0060】実施例4

種々に処理した実施例3の膜の試料について導電率を測定した。

【0061】a)実施例3で得た試料

イオン導電率は室温で10⁻⁸S/cm、60℃で10⁻⁵S/cm、95℃で10⁻⁴S/cmに達する。熱分析は42℃の融点を有するほぼ40%の結晶化度の比を示す。

【0062】b)実施例3の膜を、アセトニトリル中の(CF₃SO₂)₂N⁻Li⁺の希釈溶液で処理し、少量の前記塩を比O/Li=100に対応させて固定した。かかる処理により本質的に陽イオン性が残る導電率(約60℃で10⁻⁴S/cm)の重大な増加が起こる。

【0063】c)実施例3の膜を、アセトニトリルの20重量%を添加することにより膨潤させた。導電率は25℃で3×10⁻⁴S/cmさらに55℃で10⁻³S/cmに達する。

【0064】実施例5

実施例3の共重合体のメタクリレート基は金属リチウムのようなアルカリ金属の存在下に攻撃されやすい官能基(vulnerable function)を含み、この、基はリチウム電池の長命に影響を及ぼすことがある。結果として、塩(CF₃SO₂)₂N⁻Li⁺を実施例3の架橋共重合体(比O/Li=14)に結合させることにより調製した試料の80℃における電気化学的安定性を白金およびニッケルの微小電極上でサイクリックボルタムメトリーを用いることにより試験した。白金の微小電極について得られたボルタムグラムは合金および金属間化合物がリチウムと白金との間に形成され、Li/Li⁺に対する+4

ボルトまでの酸化安定性を示す。

【0065】ニッケルの微小電極についての研究はリチウムが堆積しその後酸化中の戻り掃引 (return sweep) 中にそれが再溶解することを示す。これらの条件下に、メタクリレートにより提供された少量のエステル官能基は重合体電解質の電気化学的安定性を修飾しなかった。

【0066】実施例 6

エチレンオキシド、メチルグリシジルエーテルおよびメチルメタクリレートの共重合体を調製した。

【0067】319.2gのエチレンオキシド、78.3g のメチルグリシジルエーテルおよび 2.1gのグリシジルメタクリレートをそれぞれ88.9%、10.9%および 0.2%のモル割合で、8リッターの反応器に添加した。

【0068】2リッターのトルエン、トルエン中で25% (1.9M)の濃度のトリエチルアルミニウムの54ml、100mlのジエチルエーテル、0.9gの水および5.0gのアセチルアセトンを含む開始剤混合物を室温の不活性雰囲気下で調製し、その後反応器に添加した。重合を20時間行った。

【0069】50 μ mの厚さのフィルムを得られた共重合体および30/1のO/Li比の塩(CF₃SO₂)₂NLi、ならびに重合体の2%の割合のベンゾイルペルオキシドを用いて作成した。この重合体を80°Cで6時間加熱することにより架橋した。次いで測定された導電率は60°Cで3 $\times 10^{-4}$ S/cmである。この導電率の値はメタクリレートで架橋した場合の機械特性が増加したにもかかわらず、同じ割合のエチレンオキシドおよびメチルグリシジルエーテルだけからなる共重合体を用いて同じ条件下に測定した導電率とほぼ等しい(10%未満)。

【0070】この架橋フィルムについての透過性試験はミットヨ(Mitutoyo)の半球型チップモデル101-119を備えたマイクロメータモデル543-180により行った。20MPaの圧力は、2重量%のベンゾイルペルオキシドを用いて反応させることにより2モル%の架橋アリルグリシジルエーテルを含む試料について8MPaの圧力で得られる*

*透過性と同一の透過性を得るのに必要であることを観察した。

【0071】イガクール-651 (レジストレーションナンバー)を用いて、重合体の0.1重量%の割合でベンゾイルペルオキシドを置換することにより室温でこの共重合体を架橋することができ、架橋を、40~50マイクロワット/cm²の出力を用いて、254nmの波長の紫外線光に20秒間暴露することにより行った。この試料の機械抵抗、およびその導電特性は、他の架橋の方法で得られるものとはほとんど異なっていない。

【0072】実施例 7

実施例1の共重合体を30/1のO/Li比で塩(CF₃SO₂)₂NLiを含む30ミクロンの厚さのフィルムの形態で調製した。このフィルムは22ミクロンのリチウム負極およびニッケル上に装着した1cm²あたり6クーロンの容量を有する酸化バナジウムを基とした複合正極を含む発生機中に配置する。また正極は導電性の添加剤、約5重量%の割合のシャウィニガンブラック(Shawinigan black)および93モル%のエチレンオキシドと7モル%のメチルグリシジルエーテルからなり、さらに30/1のO/Li比で(CF₃SO₂)₂NLi塩をも負荷した重合体電解質を含む。電気化学的電池を減圧下に85°Cで加圧することにより組立てる。その活性表面は3.86cm²である。この電池を60°CでC/8の放電速度(8時間放電した)で反復使用しさらにC/12で充電する場合、100回より多くの数のディープ放電/充電サイクルを、使用したことによる実質的損失がなく、すなわち最初の10サイクルで処理した後に観察される10%未満の損失なしに得ることができる。この挙動は適合すると考えられる、アリルグリシジルエーテルの種類の、架橋性官能基を含まない電解質で観察されるものと同一である。したがって、この実施例により、低い利用率の、グリシジルメタクリレート型の官能基を架橋後に、本発明で調製した共重合体電解質を用いる場合、電気化学的にリチウム発生機に適合させることができる。

フロントページの続き

(72)発明者 ジャン-イブ サンシェ
フランス国 38330 サン-ティスミエ
シュマン ド シャルトリューズ 781
ル シャブー

(72)発明者 ジャネット ルサール
カナダ国 ジェイ4エム 1ブイ5 ケベ
ック ロングイル バルレイ 1568

(72)発明者 ミッシェル ゴティエール
カナダ国 ジェイ5アール 1イー6 ケ
ベック ラ プレリ サン-ティニャス
237

